

1/42 DWPI - (C) Derwent

AN - 1999-136860 [12]

TI - Adhesive compositions for optical use - comprises sulphur containing epoxy (meth)acrylate and a radical polymerisation initiator

PA - (ADER-) ADERU KK

PN - JP11005952 A 19990112 DW1999-12 C09J-004/02 8p *

AP: 1997JP-0163003 19970619

PR - 1997JP-0163003 19970619

AB - JP11005952 A

An adhesive compsn. for optical use comprises at least one sulphur-contg. epoxy (meth)acrylate of structural formula: $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})] (2-x) \text{S}-\text{Ph}-\text{S}-\text{Ph}-\text{S}-\text{H}_x$ and a radical polymerisation initiator, where $\text{R}=\text{H}$ or methyl; $\text{Ph}=\text{phenyl}$; $x=0$ or 1. Also claimed are adhesive compsns. for optical use comprising at least one (1), at least one of phenyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, phenoxyethyl (meth)acrylate and 2-hydroxy-3-phenoxypropyl (meth)acrylate and a radical polymerisation initiator.

- USE - The adhesive compsns. for optical use are useful for adhering optical elements such as lenses, prisms and optical wave-guides.

- ADVANTAGE - The adhesive compsns. for optical use have excellent storage stability and application workability, adjustable viscosity and improved photosetting properties and can give cured compsns. with a high refractive index capable of fine adjustment, little optical distortion even after short time curing, excellent transparency and excellent light resistance. (Dwg.0/0)

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開平 1 1 - 5 9 5 2

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 -5952

(43) 【公開日】 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 月 1 2 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) January 12 day

(54) 【発明の名称】 光学用接着剤組成物

(54) [Title of Invention] ADHESIVE COMPOSITION FOR OPTICS

(51) 【国際特許分類第 6 版】

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C09J 4/02

C09J 4/02

163/10

163/10

// C08F299/02

// C08F299/02

【F I】

[FI]

C09J 4/02

C09J 4/02

163/10

163/10

C08F299/02

C08F299/02

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 4

[Number of Claims] 4

【出願形態】 O L

[Form of Application] OL

【全頁数】 8

[Number of Pages in Document] 8

(21) 【出願番号】 特願平 9 - 1 6 3 0 0 3

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9 -163003

(22) 【出願日】 平成 9 年 (1 9 9 7) 6 月 1 9 日

(22) [Application Date] 1997 (1997) June 19 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 5 9 7 0 8 7 0 7 7

[Applicant Code] 597087077

【氏名又は名称】 株式会社 アーデル

[Name] ARDELL, K.K. (DB 70-128-4911)

【住所又は居所】 東京都台東区上野 1 - 5 - 8

[Address] Tokyo Taito-ku Ueno 1 -5 -8

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 澤本 健之

[Name] Sawamoto Takeyuki

【住所又は居所】東京都杉並区上荻 3-2-11

(72) 【発明者】

【氏名】佐藤 由美子

【住所又は居所】東京都日野市多摩平 3-1-1

(72) 【発明者】

【氏名】小宮 重夫

【住所又は居所】埼玉県浦和市南浦和 3-7-10

(74) 【代理人】

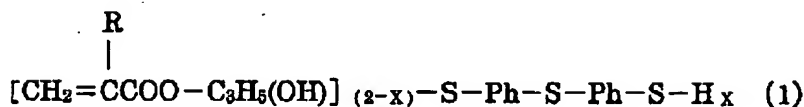
【弁理士】

(57) 【要約】

【課題】 高屈折率を有すると共に、透明性に優れ、短時間硬化においても光学歪みが極めて小さい新規光学用接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 下記構造式(1)式で示される少なくとも1種の硫黄含有エポキシ(メタ)アクリレートとラジカル重合開始剤を成分とする光学用接着剤組成物。

【化1】

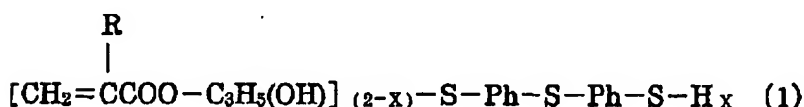


但し、Rは水素またはメチル基、Phはフェニル基を示し、添え字 x は 0 または 1 の整数を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造式(1)式で示される少なくとも1種の硫黄含有エポキシ(メタ)アクリレートとラジカル重合開始剤を成分とする光学用接着剤組成物。

【化1】



[Address] Tokyo Suganami-ku Kamiogi 3-2-11

(72) [Inventor]

[Name] Sato Yumiko

[Address] Tokyo Hino City Tamadaira 3-1-1

(72) [Inventor]

[Name] Komiya Shigeo

[Address] Saitama Prefecture Urawa City Minamiurawa 3-7-10

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] As it possesses high index of refraction, it is superior in transparency, it offers the adhesive composition for novel optics where optical strain quite is small regarding the rapid curing.

[Means of Solution] Sulfur-containing epoxy (meth)acrylate of at least 1 kind which is shown with below-mentioned structural formula Formula (1) and adhesive composition for optics which designates radical polymerization initiator as component.

[Chemical Formula 1]

However, as for R as for hydrogen or methyl group and Ph to show the phenyl group, added character x shows integer of 0 or 1.

[Claim(s)]

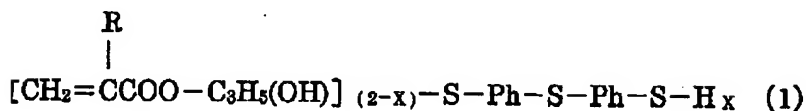
[Claim 1] Sulfur-containing epoxy (meth)acrylate of at least 1 kind which is shown with below-mentioned structural formula Formula (1) and adhesive composition for optics which designates radical polymerization initiator as component.

[Chemical Formula 1]

但し、Rは水素またはメチル基、Phはフェニル基を示し、添え字 x は 0 または 1 の整数を示す。

【請求項 2】 下記構造式 (1) 式で示される少なくとも 1 種の硫黄含有エポキシ (メタ) アクリレートと下記 A 群から選ばれた少なくとも 1 種のフェニル基含有 (メタ) アクリレートとラジカル重合開始剤を成分とする光学用接着剤組成物。

【化 2】



但し、Rは水素またはメチル基、Phはフェニル基を示し、添え字 x は 0 または 1 の整数を示す。

A 群 フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート

【請求項 3】 ラジカル重合開始剤がアシルフォスフィンオキシド、ビスアシルフォスフィンオキシド、カンファークイノンから選ばれた少なくとも 1 種の光重合開始剤であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の光学用接着剤組成物。

【請求項 4】 ラジカル重合開始剤がアシルフォスフィンオキシド、ビスアシルフォスフィンオキシド、カンファークイノンから選ばれた少なくとも 1 種の光重合開始剤であることを特徴とする特許請求の範囲第 2 項記載の光学用接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レンズ、プリズム、光導波路などの光学素子の接着に用いる光学用接着剤組成物に関わり、さらに詳しくは高い屈折率を有するとともに、硬化後の光学歪みも小さい高性能な光学用接着剤組成物に関わる。

【0002】

【従来の技術】 従来、カメラや顕微鏡などの光学機器の組立てにおいては、レンズやプリズムなどを接合するため、バル

However, as for R as for hydrogen or methyl group and Ph to show the phenyl group, added character x shows integer of 0 or 1.

[Claim 2] Phenyl group-containing (meth)acrylate of at least 1 kind which is chosen from sulfur-containing epoxy (meth)acrylate and the below-mentioned Group A of at least 1 kind which is shown with the below-mentioned structural formula Formula (1) and adhesive composition for optics which designates the radical polymerization initiator as component.

[Chemical Formula 2]

However, as for R as for hydrogen or methyl group and Ph to show the phenyl group, added character x shows integer of 0 or 1.

Group A phenyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, phenoxy ethyl (meth)acrylate and 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meth)acrylate

[Claim 3] Adhesive composition for optics which designates that it is a photoinitiator of at least 1 kind where radical polymerization initiator is chosen from acyl phosphine oxide, bis acyl phosphine oxide and the camphorquinone as feature, states in Claim 1 of patent claim

[Claim 4] Adhesive composition for optics which designates that it is a photoinitiator of at least 1 kind where radical polymerization initiator is chosen from acyl phosphine oxide, bis acyl phosphine oxide and the camphorquinone as feature, states in Claim 2 of patent claim

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention relates to adhesive composition for optics which is used for glueing of lens, prism and optical waveguide or other optical element, furthermore details as it possesses high index of refraction, relate to adhesive composition for high performance optics where also the optical strain after hardening is small.

[0002]

[Prior Art] Until recently, in order to connect lens and prism etc at the time of assembling camera and microscope or other

サムエポキシ樹脂などの透明樹脂が接着剤として用いられていた。また近年、オプトエレクトロニクス産業の発展にともない、光ファイバーやマイクロレンズ等の高度な光学機能を持った光学素子類を接合する用途が増大しており、ビスフェノール-A-エポキシ(メタ)アクリレートやウレタン(メタ)アクリレート等のラジカル重合性モノマーを配合した接着剤も広く使用されるようになっている。

【0003】特に、光変調器や光スイッチなどを光導波路素子とマイクロレンズや光ファイバなどを接合して光回路を作製する等の、高度な機能を有する光学装置を組み立てるに必要とされている。このような接着剤としては、例えば特開平3-157471には、N-ビニルカルバゾールを用いた接着剤が公知である。また例えば特開平2-113027には、4, 4'-ジメチルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレートとポリチオールよりなる硬化性組成物が開示されており、接着剤として有用であるとされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし前記の高屈折率接着剤の主成分である、N-ビニルカルバゾールや、4, 4'-ジメチルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレートは、高い屈折率を有してはいるものの、常温で粉末状あるいはフレーク状の固体であるため、単独で接着剤として使用することができない。

【0005】このためこれらの化合物は常温で液状の他の成分と混合して、はじめて接着剤として使用されるが、こうして得られた樹脂組成物は、温度が低下したり、振動などの機械的ショックを受けたり、あるいは長時間保存した場合等に結晶性の成分が組成物中に析出しやすく、屈折率が変動したり、塗布できなくなるといった欠点があった。

【0006】また、4, 4'-ジメチルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレートを用いて調整した接着剤は、硬化後の光学的な歪みが大きく、特に光重合開始剤を添加して迅速に硬化するとその傾向が増大するという欠点も有していた。

【0007】

【問題を解決する技術的手段】本発明者等は、

1) 下記構造式(1)式で示される少なくとも1種の硫黄含

optical equipment, balsam and epoxy resin or other transparent resin it was used as adhesive. In addition application which connects optical element which had optical fiber and the microlens or other high-level optical function recently, attendant upon development of optoelectronics industry, has increased, is designed in such a way that also adhesive which combines bisphenol-A-epoxy (meth)acrylate and urethane (meth)acrylate or other radically polymerizable monomer is widely used.

【0003】 Especially, connecting optical waveguide element and microlens and optical fiber, etc the adhesive which unites optical device which possesses or other and high grade function which produce optical circuit possesses time ratio has been needed the optical modulator and optical switch etc. As this kind of adhesive, adhesive which uses N-vinyl carbazole is public knowledge in the for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-157471. In addition, curable composition which consists of 4, 4'-di mercapto biphenyl sulfide dimethacrylate and poly thiol is disclosed in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-113027, it is assumed that it is useful, as adhesive.

【0004】

【Problems to be Solved by the Invention】 But it is a main component of aforementioned high index of refraction adhesive, as for N-vinyl carbazole and the 4, 4'-di mercapto biphenyl sulfide dimethacrylate, possessing high index of refraction although it enters, because it is a solid of powder or flake with ambient temperature, it cannot use with the alone as adhesive.

【0005】 Because of this mixing these compound with other component of liquid with ambient temperature, For first time, it is used, as adhesive, but in this way, as for the resin composition which is acquired, temperature does not decrease, the vibrating or other mechanical shock is not received, when or lengthly it retains etc, the crystalline component is easy to precipitate in composition, there was a deficiency where the index of refraction cannot fluctuate, cannot apply.

【0006】 In addition, when as for adhesive which was adjusted making use of the 4, 4'-di mercapto biphenyl sulfide dimethacrylate, optical strain after hardening is large, adding especially photoinitiator, hardens quickly, it had possessed also deficiency that tendency increases.

【0007】

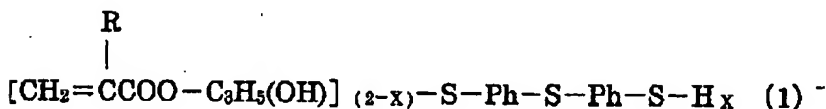
【Problem is solved technological means】 As for this inventor etc,

1). Aforementioned problem was solved by forming adhesive c

有エポキシ（メタ）アクリレートとラジカル重合開始剤を成分として接着剤組成物を構成することにより、前記の問題を解決した。

【0008】

【化3】



【0009】但し、Rは水素またはメチル基、Phはフェニル基を示し、添え字xは0または1の整数を示す。

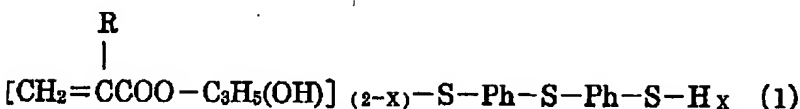
【0010】すなわち、硬化後の屈折率が高く、液状の接着剤としての安定性に優れ、かつまた硬化後の光学歪みの小さい光学用接着剤を得た。

【0011】また、

2) 下記構造式(1)式で示される少なくとも1種の硫黄含有エポキシ（メタ）アクリレートと下記A群から選ばれた少なくとも1種のフェニル基含有（メタ）アクリレートとラジカル重合開始剤を成分として接着剤組成物を構成することによっても、前記の問題を解決できることを見いだした。

【0012】

【化4】



【0013】但し、Rは水素またはメチル基、Phはフェニル基を示し、添え字xは0または1の整数を示す。

【0014】A群 フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート

すなわち、硬化後の屈折率が高く、液状の接着剤としての安定性に優れ、光学的な歪みが小さいとともに、屈折率や粘度などを目的に応じて微妙に調整することができる光学用接着剤組成物を得た。

composition with the sulfur-containing epoxy (meth)acrylate and radical polymerization initiator of at least 1 kind which is shown with the below-mentioned structural formula Formula (1) as component.

[0008]

[Chemical Formula 3]

[0009] However, as for R as for hydrogen or methyl group and Ph to show the phenyl group, added character x shows integer of 0 or 1.

[0010] Index of refraction after namely, hardening was high, was superior in stability, as adhesive of liquid at same time and acquired adhesive for the optics where optical strain after hardening is small.

[0011] In addition,

2). By forming adhesive composition with phenyl group-containing (meth)acrylate and radical polymerization initiator of at least 1 kind which is chosen from sulfur-containing epoxy (meth)acrylate and below-mentioned Group A of at least 1 kind which is shown with below-mentioned structural formula Formula (1) as component, fact that aforementioned problem can be solved was discovered.

[0012]

[Chemical Formula 4]

[0013] However, as for R as for hydrogen or methyl group and Ph to show the phenyl group, added character x shows integer of 0 or 1.

[0014] Group A phenyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, phenoxy ethyl (meth)acrylate and 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meth)acrylate

Index of refraction after namely, hardening is high, it is superior in stability as adhesive of liquid, optical strain is small and also, adhesive composition for the optics which can adjust index of refraction and viscosity etc delicately according to objective was

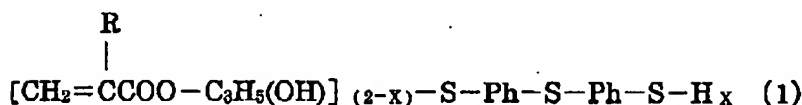
【0015】さらにまた、

3) ラジカル重合開始剤としてアシルフォスフィンオキシド、ジアシルフォスフィンオキシド、カンファキノンから選ばれた少なくとも1種の光重合開始剤を使用して前記1) または2) の接着剤組成物を構成することにより、前記1) 及び2) でそれぞれ達成される特長に加えて、優れた光硬化性を有するとともに、着色がなく耐光性にも優れる光硬化型の光学用接着剤が得られることを見いだした。

【0016】本発明で用いる下記構造式(1)で示される硫黄含有(メタ)アクリレートは、硬化後に1.63以上の高い屈折率を有する、常温で液状の化合物であり、硬化反応性に富み、また分子中にヒドロキシル基を有しているため、光学ガラスなどに対する良好な接着性を兼ね備えている。

【0017】

【化5】



【0018】但し、Rは水素またはメチル基、Phはフェニル基を示し、添え字xは0または1の整数を示す。

【0019】このため、前記(1)式の化合物にラジカル重合開始剤を添加することにより単独で接着剤として使用することができ、温度変化や機械的ショック等の各種の外的な変化に対しても常に安定な状態を維持し、したがって光学特性も安定している。

【0020】また理由は不明であるが、前記(1)式の化合物は硬化後の光学的な歪みが極めて小さいという特長があり、このため光重合開始剤などを用いて短時間で硬化する光硬化型接着剤とした使用した場合においても、光学歪みの問題のない優れた光学特性を発揮する。

【0021】本発明の(1)式で示される化合物の具体例としては、例えば(1)式中のRがメチル基で添え字xが0である、ビス(メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル-チオフェニル)スルフィド、(1)式中のRがメチル基で添え

acquired.

[0015] Furthermore and,

3). As radical polymerization initiator acyl phosphine oxide, Using photoinitiator of at least 1 kind which is chosen from diacyl phosphine oxide and the camphaquinone, as it possesses photocurable which is superior in addition to the feature which is achieved respectively by forming adhesive composition of the aforementioned 1) or 2), aforementioned 1) and 2) with, there was not coloration and it discovered fact that the adhesive for optics of photohardening type which is superior even in the light resistance is acquired.

[0016] Sulfur-containing (meth)acrylate which is shown with below-mentioned structural formula (1) which is used with this invention after hardening has index of refraction where 1.63 or greater is high, it is a compound of liquid state with ambient temperature, it is rich to curing property, in addition because it has possessed hydroxyl group in molecule, it holds the good adhesiveness for optics glass etc.

[0017]

[Chemical Formula 5]

[0018] However, as for R as for hydrogen or methyl group and Ph to show the phenyl group, added character x shows integer of 0 or 1.

[0019] Because of this, by adding radical polymerization initiator to compound of the aforementioned Formula (1) to be able use with alone as adhesive vis-a-vis temperature change and mechanical shock or other various external changes always stable state to maintain, therefore also optical property stabilizes.

[0020] In addition reason is unclear, but when as for compound of the aforementioned Formula (1) there was a feature that optical strain after hardening quite is small, because of this and it made photohardening type adhesive which is hardened with short time making use of photoinitiator etc uses in, optical property which is not problem of optical strain and is superior is shown.

[0021] Is shown with Formula (1) of this invention as concrete example of compound which, R in for example Formula (1) being methyl group, added character X is 0, the R in bis (methacryloxy-2-hydroxypropyl-thio phenyl) sulfide and

字Xが1である、メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル-チオフェニル、4-チオフェニルスルフィド、(1)式中のRが水素で添え字Xが0である、ビス(アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル-チオフェニル)スルフィド、(1)式中のRが水素で添え字Xが1である、アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル-チオフェニル、4-チオフェニルスルフィドを挙げることができる。

【0022】これら(1)式の化合物は例えば、公知の有機硫黄化合物である4, 4'-チオベンゼンチオール(住友精化(株)製 商品名 MPS)とグリシジル(メタ)アクリレートを反応させることにより得られる。

【0023】次に本発明で用いる下記A群の化合物であるが、A群 フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートこれらはいずれも分子内にフェニル基を含有する低粘度の化合物であり、前記(1)式の化合物と任意の比率で混合でき、また硬化後の光学歪みが小さいという特長を有している。このためA群の化合物を(1)式の化合物に配合して使用することによって、高い屈折率領域で接着剤の屈折率を微調整したり、接着剤の粘度を広い範囲で調整することができ、本発明の接着剤の応用範囲をさらに拡大することができる。

【0024】本発明においてA群のフェニル基含有(メタ)アクリレートは、好ましくは70重量%以下の範囲で用いる。なぜなら、A群の化合物が70重量%を超えると接着剤の屈折率が低下して、本発明の(1)式の化合物による卓越した高屈折率性が活かされにくくなるからである。

【0025】しかし、本発明の(1)式の化合物の持つ良好な硬化反応性や、低光学歪みの特長を活用する場合には、必ずしもA群の化合物を70重量%以下にして使用する必要はない。

【0026】またA群の化合物は溶解性に富むため、常温で結晶固体の重合開始剤を(1)式の化合物に速やかに混合することができ、またヒドロキシメタクリレートやシランカップリング剤などの添加や、ウレタンアクリレートやエポキシアクリレートなどの公知の高粘度のオリゴマーなどを所望により容易に配合することができる等の利点も有している。

【0027】本発明で用いるラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキシドなどの

Formula (1) being methyl group, added character X is the 1, R in methacryloxy-2-hydroxypropyl-thiophenyl, 4-thio phenyl sulfide and Formula (1) being hydrogen, added character X is 0, R in bis(acryloxy-2-hydroxypropyl-thiophenyl) sulfide and Formula (1) being hydrogen, the added character X is 1, acryloxy-2-hydroxypropyl-thiophenyl, 4-thio phenyl sulfide can be listed.

[0022] Compound of these Formula (1) 4, 4'-thio benzenethiol which is a organosulfur compound of for example public knowledge (Sumitomo Seika Chemicals Co. Ltd. (DB 69-056-6534) make tradename MPS) with is acquired glycidyl (meth)acrylate by reacting.

[0023] It is a compound of below-mentioned Group A which is used next with this invention, but Group A phenyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate and phenoxy ethyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meth)acrylate these to be the compound of low viscosity which in each case contains phenyl group in intramolecular, be able to mix with compound and optional ratio of the aforementioned Formula (1), it has possessed feature that in addition the optical strain after hardening is small. Because of this combining compound of Group A to compound of the Formula (1), with high index of refraction region fine adjustment it does index of refraction of adhesive, the viscosity of adhesive it can adjust in wide range by using, application range of adhesive of this invention furthermore can expand.

[0024] Regarding to this invention, it uses phenyl group-containing (meth)acrylate of Group A, in range of the preferably 70 wt% or less. Because because, when compound of Group A exceeds 70 weight % the index of refraction of adhesive decreasing, it depends on compound of Formula (1) of the this invention, high refractivity which excels becomes difficult to be utilized.

[0025] But, when feature of good curing property and low optical strain which compound of the Formula (1) of this invention has is utilized, it is not necessary always to use compound of Group A in 70 wt% or less.

[0026] In addition it has possessed also or other benefit which is for compound of the Group A in order to be rich to solubility, polymerization initiator of crystal solid it is possible with ambient temperature, in addition can combine hydroxy methacrylate and silane coupling agent or other addition and urethane acrylate and oligomer etc of high viscosity of the epoxy acrylate or other public knowledge to mix to compound of Formula (1) rapidly, easily with desire.

[0027] azobisisobutyronitrile, azobis dimethyl valeronitrile, benzoyl peroxide, cumene hydroperoxide or other thermal polymerization initiator and 1-hydroxy-cyclohexyl phenyl

熱重合開始剤や１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾインエーテル、クロロチオキサントン、アントラキノン、アシルフォスフィンオキシド、ジアシルフォスフィンオキシド、カンファーキノン等の光重合開始剤を使用することができる。

【００２８】ラジカル重合開始剤として熱重合開始剤を用いた場合、接着剤は加熱硬化型となる。その使用方法としては、接着剤を塗布した光学部品を６０℃から１５０℃の温度範囲で、３０分から数時間程度加熱することにより接着硬化する。

【００２９】また光重合開始剤を添加した場合には、光硬化型の接着剤となる。その使用方法としては、接着剤を塗布した光学部品に紫外線や短波長の可視光を数秒から１０数分間照射して接着硬化する。接着剤の硬化に使用できる光源としては、紫外線蛍光灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等の紫外線光源や、波長３８０nmから５００nmの短波長の可視光領域に有効出力を有する可視光蛍光灯、照明用のメタルハライドランプ、ハロゲンランプ等の可視光光源が挙げられる。

【００３０】通常、接着剤を短時間で硬化させると、硬化した接着剤の光学歪みが増大する傾向があり、特に屈折率が高くなるとこの傾向が顕著に表れる。

【００３１】しかし本発明の接着剤は、高屈折率であるにも関わらず、光重合のように短時間で硬化しても光学歪みが極めて小さいという優れた特長を有している。

【００３２】本発明においてラジカル重合開始剤として光重合開始剤を使用し、光重合型接着剤として使用する場合には、アシルフォスフィンオキシド、ジアシルフォスフィンオキシド、カンファーキノンを用いることが好適である。これらの光重合開始剤を用いると優れた光硬化性が得られるとともに、硬化した接着剤に着色がなく、しかも耐光性に優れるという効果が得られる。

【００３３】これらの光重合開始剤は黄色に着色しているので、接着剤に配合した段階では、接着剤にも淡黄色ないし黄色の着色が生じる。通常こうした着色した光重合開始剤を用いると、接着剤の硬化後に褐色や暗赤色の着色が生じ、また硬化後の耐光性が低下して変色しやすくなるという傾向がある。

【００３４】しかし驚くべきことに、本発明の接着剤に本発明で特定した光重合開始剤を用いた場合は、光照射して硬化

ketone, acetophenone, the benzophenone, benzoin ether, chloro thioxanthone, anthraquinone, acyl phosphine oxide, diacyl phosphine oxide and the camphorquinone or other photoinitiator can be used as radical polymerization initiator which is used with this invention.

[0028] When thermal polymerization initiator is used as radical polymerization initiator, adhesive becomes thermosetting type. As method of use, optical component which applied adhesive it glues hardens by the 30 min to several hours extent heating with temperature range of 60 °C to 150 °C.

[0029] In addition when photoinitiator is added, it becomes adhesive of the photohardening type. As method of use, several seconds to 10 several minutes irradiating visible light of ultraviolet light and the short wavelength to optical component which applied adhesive, it glues hardens. metal halide lamp for visible light fluorescent lamp and illumination which from ultraviolet light fluorescent lamp, high pressure mercury lamp, the metal halide lamp or other ultraviolet light source and wavelength 380 nm possess effective output in visible light region of short wavelength of the 500 nm as light source which can be used for hardening adhesive, you can list halogen lamp or other visible light light source.

[0030] Usually, when adhesive is hardened with short time, when there is tendency which optical strain of adhesive which is hardened increases, the especially index of refraction becomes high, this tendency is expressed to remarkable.

[0031] But it has possessed feature where as for adhesive of this invention, it is a high index of refraction of in spite, like photopolymerization, hardening with short time, the optical strain quite is small and is superior.

[0032] Regarding to this invention, when use photoinitiator as radical polymerization initiator, you use, as the photopolymerizing type adhesive it is ideal to use acyl phosphine oxide, diacyl phosphine oxide and camphorquinone. When these photoinitiator are used, as photocurable which is superior is acquired, there is not coloration in adhesive which is hardened, effect that is acquired furthermore it is superior in light resistance.

[0033] Because it colors these photoinitiator to yellow, with step which is combined to adhesive, coloration of pale yellow or yellow occurs even in adhesive. When photoinitiator which usually such is colored is used, coloration of brown and bright red occurs after hardening the adhesive, in addition light resistance after hardening decreasing, is a tendency that becomes easy to change color.

[0034] But case photoinitiator which specific is done is used in surprising fact, in the adhesive of this invention with this

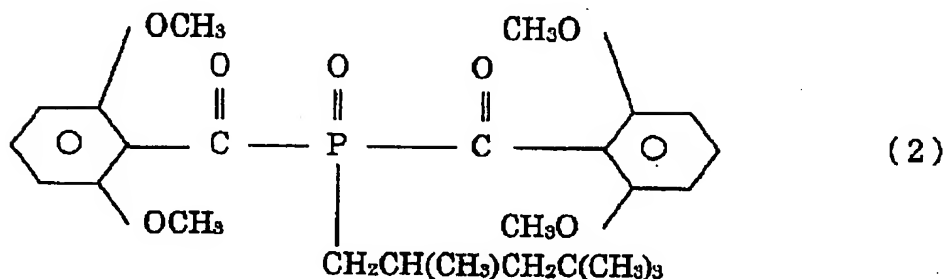
した接着剤は無色透明になり、さらに光硬化後に長時間にわたって強力な光を照射しても、変色や着色が殆ど生じないという極めて優れた性能を発揮する。また、これらの光重合開始剤を使用すると本発明の接着剤の接着特性も向上するという好結果が生じることも見い出された。

[0035] 本発明で用いるアシルフォスフィンオキシドとしては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2, 6-ジメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル メトキシ、フェニルフォスフィンオキシド等を挙げることができる。

[0036] 本発明で用いるジアシルフォスフィンオキシドとしては、下記構造式 (2) で示されるビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル) -2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシドを挙げることができる。

[0037]

[化6]



[0038] さらに、本発明においては、本発明の特長を損なわない範囲において、任意成分を添加することができる。

[0039] これらの任意成分としては、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸などの接着性モノマー、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、エチルヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸トリシクロ (5, 2, 1, 0, 2, 6) デカン等のアルキル (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシエチル (メタ) アクリレート、ノニルフェノールアルキレングリコール (メタ) アクリレート等の単官能性 (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0040] また、任意成分としてエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレンジ (メタ) アクリレート

invention, illumination doing, adhesive which it hardens becomes colorless and transparent, furthermore irradiates strong light after the photocuring over lengthy, that color change and coloration almost do not occur, performance which you say and quite is superior is shown. In addition, when these photoinitiator are used, started to be to see that the good result that occurs also adhesive characteristic of adhesive of this invention improves.

[0035] 2,4,6-trimethyl benzoyl biphenyl phosphine oxide, benzoyl biphenyl phosphine oxide, 2,6-di methyl benzoyl biphenyl phosphine oxide and 2,4,6-trimethyl benzoyl methoxy, phenyl phosphine oxide etc can be listed as the acyl phosphine oxide which is used with this invention.

[0036] Bis (2,6-di methoxy benzoyl) -2,4,4 trimethyl pentyl phosphine oxide which is shown with below-mentioned structural formula (2) as diacyl phosphine oxide which is used with this invention, can be listed.

[0037]

[Chemical Formula 6]

[0038] Furthermore, regarding to this invention, it can add optional component in the range which does not impair feature of this invention.

[0039] As these optional component, you can list hydroxyethyl (meth)acrylate, hydroxypropyl (meth)acrylate, glycidyl (meth)acrylate, the (meth)acrylic acid or other adhesiveness monomer, methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, ethylhexyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, the isobornyl (meth)acrylate, (meth)acrylic acid tricyclo (5,2,1,0,2,6) decane or other alkyl (meth)acrylate, nonyl phenoxy ethyl (meth)acrylate and nonyl phenol alkylene glycol (meth)acrylate or other monofunctional (meth)acrylate.

[0040] In addition, it is possible also to use ethyleneglycol di(meth)acrylate, triethylene di(meth)acrylate, the polyethylene

、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートネオペンチルジ(メタ)や、脂肪族ウレタンアクリレート、脂肪族エポキシジ(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリレート類を用いることもできる。

【0041】これらの任意成分は屈折率は1.48~1.55程度と低いため、接着剤の屈折率を低下させる短所はあるが、硬化後の光学歪みが小さいため、本発明の接着剤の接着性を改善したり、硬さを調整したり、耐薬品性などの化学的性質を調整する場合に必要に応じて使用する。

【0042】また本発明の(1)式の化合物は常温で液状であり、各種の化合物との相溶性に優れているので、光学歪みの許容範囲が広い比較的低精度な用途においては、30重量%以下の使用量の範囲でビスフェノール-A-エポキシジ(メタ)アクリレートや4,4'-ジメルカプトジフェニルサルファイドジ(メタ)アクリレート等の従来公知の化合物を併用することもできる。

【0043】この場合においても、従来公知の化合物だけを使用した場合と比較して、接着剤の液状態の安定性を向上するとともに、屈折率を高めたり、硬化後の光学歪みを低減するなど、本発明の(1)式の硫黄含有ジ(メタ)アクリレートによる効果が付与される。

【0044】また本発明の接着剤には、接着強度を高めたり、接着耐久性を向上させるためにメトキシビニルシラン、γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどの公知のシランカップリング剤を添加することもできる。

【0045】次に本発明を実施例を用いて更に詳細に説明する。

【0046】実施例1

本発明の(1)式で示される化合物として、Rがメチル基、Xが1の硫黄含有モノメタクリレートであるメタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル-チオフェニル、4-チオフェニルスルフィド85重量部、Rがメチル基、Xが0の硫黄含有ジメタクリレートであるビス(メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル-チオフェニル)スルフィド15重量部、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を混合して、常温で液状の接着剤組成物を調整した。

【0047】この接着剤組成物をガラス容器に入れ、恒温槽を用いて60℃で5時間加熱した後80℃で2時間加熱することにより硬化した。硬化物からダイヤモンドカッターで幅5mm

glycol di(meth)acrylate neopentyl di(meth) and aliphatic urethane acrylate and aliphatic epoxy di(meth)acrylate or other polyfunctional (meth)acrylate, as optional component.

【0041】As for these optional component as for index of refraction because 1.48 to 1.55 extent it is low, index of refraction of adhesive there is a shortcoming which decreases, but because optical strain after hardening is small, adhesiveness of adhesive of the this invention is improved, hardness is adjusted, according to need you use when the chemical resistance or other chemical property is adjusted.

【0042】In addition compound of Formula (1) of this invention to be liquid state with the ambient temperature, because it is superior in compatibility of various compound, the allowable range of optical strain is wide, it is possible also to jointly use the compound of bisphenol-A-epoxy di(meth)acrylate and 4,4'-di mercapto biphenyl sulfide di(meth)acrylate or other prior public knowledge in range of amount used of 30 wt% or less relatively low precision regarding application.

【0043】In in this case, by comparison with case where just compound of the prior public knowledge is used, as it improves, index of refraction is raised, optical strain after hardening is decreased such as, effect due to sulfur-containing di(meth)acrylate of the Formula (1) of this invention is granted stability of liquid state of adhesive.

【0044】In addition, adhesion strength is raised in adhesive of the this invention, also to add silane coupling agent of methoxy vinyl silane and -(meth)acryloxy propyl trimethoxysilane or other public knowledge in order to improve it is possible adhesion durability.

【0045】Next this invention furthermore is explained in detail making use of the Working Example.

【0046】Working Example 1

As compound which is shown with Formula (1) of this invention, R being methyl group, methacryloxy-2-hydroxypropyl-thiophenyl, 4-thiophenyl sulfide 85 parts by weight where X is sulfur-containing mono methacrylate of the 1, R being methyl group, bis(methacryloxy-2-hydroxypropyl-thiophenyl) sulfide 15 parts by weight where X is sulfur-containing dimethacrylate of the 0. Mixing azobisisobutyronitrile 0.1 parts by weight as radical polymerization initiator, you adjusted adhesive composition of liquid state with ambient temperature.

【0047】You inserted this adhesive composition in glass container, you hardened 5 hours after heating with 60 °C by 2 hours heating with 80 °C making use of constant temperature tank.

m、厚み5mm、長さ10mmの直方体状の試験片を切り出し、直交する2面を研磨して屈折率測定用のテストピースとした。

【0048】このテストピースの屈折率をアッベ屈折計を用いて測定したところ、1.63の高い屈折率を有していた。

【0049】次に、両端を研磨した直径6mm高さ10mmと直径20mm高さ25mmの円柱状のピレックスガラス製の試験片に、本実施例の接着剤を少量塗布し、続いて前述の屈折率測定用の試験片を作製する場合と同様の方法で加熱処理して、試験片を接着した。万能試験機を用いてこの接着試験片の接着試験を行ったところ、6.8MPa (70Kg/cm²)の圧縮縮剪断接着強度を有していた。

【0050】次に、厚み1mmのスペーサーを介在させて50mm角の2枚の低アルカリガラスを対向させて、ガラスセルを構成した。

【0051】このガラスセル内に本実施例の接着剤を注入し、引き続き前記の屈折率測定の場合と同様の加熱条件で加熱して接着剤を硬化した。

【0052】こうして得られた試験片を互いに直交させた偏光板の間に配置し、一方の偏光板の裏から白色蛍光灯で照明して、試験片の光学歪みを観察した。

【0053】本実施例の接着剤で作製した試験片は接着面全体が暗く観察され、光学的な歪みが極めて小さいことが確認された。

【0054】また本実施例の接着剤を4℃の冷蔵庫に1ヶ月間保存したが、液の分離や結晶の析出などは発生せず、安定な液状態を維持していた。

【0055】実施例2

本発明の(1)式の化合物においてRがメチル基、Xが1の硫黄含有メタクリレートであるメタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル-チオフェニル、4-チオフェニルスルフィド38重量部、Rがメチル基、Xが0の硫黄含有ジメタクリレートであるビス(メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル-チオフェニル)スルフィド12重量部、フェニルメタクリレート50重量部、ラジカル重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン0.5重量部を混合して光重合型の本発明の接着剤を調製した。

From cured product it cut test piece of rectangular parallelepiped of width 5 mm, thickness 5 mm and length 10 mm with diamond cutter, grinding 2 surface which crosses, it made test piece for refractive index measurement.

[0048] When index of refraction of this test piece was measured making use of Abbe refractometer, it had possessed index of refraction where 1.63 is high.

[0049] Next, trace it applied adhesive of this working example to test piece of the cylindrical Pyrex glass of diameter 6 mm height 10 mm and diameter 20 mm height 25 mm which grind both ends, continuously the heat treatment it did with method which is similar to case where the test piece for aforementioned refractive index measurement is produced glued test piece. When adhesion test of this adhesion test piece was done making use of universal tester, it had possessed compressive shear adhesion strength of 6.8 MPa (70 kgf/cm²).

[0050] Next, spacer of thickness 1 mm lying between, 2 low alkali glass of 50 mm square opposing, it formed glass cell.

[0051] It filled adhesive of this working example inside this glass cell, continuously it heated with heating condition which is similar to case of the aforementioned refractive index measurement and hardened adhesive.

[0052] In this way, it arranged test piece which is acquired between polarizing sheet which goes straight mutually from reverse side of on one hand polarizing sheet illumination did with white fluorescent lamp, observed optical strain of test piece.

[0053] Test piece which is produced with adhesive of this working example was darkly observed adhering surface entirety, it was verified that optical strain quite is small.

[0054] In addition adhesive of this working example 1 month period was retained in refrigerator of 4 °C, but separation of liquid and precipitation etc of the crystal did not occur, stability maintained liquid state.

[0055] Working Example 2

R being methyl group, in compound of Formula (1) of this invention, the methacryloxy-2-hydroxypropyl-thiophenyl, 4-thiophenyl sulfide 38 parts by weight where X is sulfur-containing methacrylate of 1, R being methyl group, bis(methacryloxy-2-hydroxypropyl-thiophenyl) sulfide 12 parts by weight where X is sulfur-containing dimethacrylate of the 0, phenyl methacrylate 50 parts by weight, 1-hydroxycyclohexyl-phenyl ketone mixing 0.5 parts by weight as radical polymerization initiator, it manufactured adhesive of the this invention of photopolymerizing type.

【0056】この接着剤を実施例1で用いたのと同じサイズのバイレックスガラスに塗布し、東芝ライテック（株）製の20Wの紫外線蛍光灯（商品名：ケミカルランプ）を用いて10分間の光照射を行って光硬化した。

【0057】こうして得られた接着試験片の圧縮剪断接着強度を実施例1と同様に測定したところ5.7MPa（58kgf/cm²）であった。

【0058】本実施例の接着剤の硬化後の屈折率を求めるため、実施例1で用いた熱重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリルを0.1重量%添加して、実施例1と同様の方法で加熱重合して硬化し、屈折率測定用のテストピースを作製した。

【0059】アッペ屈折計でこのテストピースの屈折率を測定したところ1.60であった。

【0060】次にこの接着剤を実施例1と同様に1mmのスペーサーを介した低アルカリガラス製のセルに注入し、20Wの紫外線蛍光灯により10分間の光照射を行って接着硬化した。

【0061】この試験片を実施例1と同様に直交させた偏光板の間にセットし、白色蛍光灯で照明したところ、接着面全体は暗く、光学歪みが非常に小さいことが分かった。

【0062】さらに、この試験片を、試料室を挟んで両側に偏光板を直交させて配置した、分光光度計内にセットし、波長550nmの光線透過率を測定したところ、0.02%の測定結果が得られた。

【0063】次に試料をセットしない状態で同様に測定したところ、光線透過率は変わらず0.02%であった。

【0064】光線透過率の測定結果から、本接着剤は光学歪み（複屈折）が極めて小さく、空の状態による測定と同様に、測定光の偏光軸をほとんど回転させないことが確認された。

【0065】比較例1

実施例2において、本発明の（1）式の硫黄含有（メタ）アクリレートに代わりの、従来の4,4'-ジメチルカプトジフ

[0056] It applied to Pyrex glass of same size which uses this adhesive with the Working Example 1, doing illumination of 10 min making use of ultraviolet light fluorescent lamp (tradename: chemical lamp) of the 20W of Toshiba Lighting & Technology Corporation (DB 69-057-5162) make, photocuring it did.

[0057] In this way, compressive shear adhesion strength of adhesion test piece which is acquired when it measured in same way as Working Example 1, it was a 5.7 MPa (58 kgf/cm²).

[0058] In order to seek index of refraction after hardening adhesive of this working example, the 0.1 weight% adding azobisisobutyronitrile which is a thermal polymerization initiator which is used with Working Example 1, the thermal polymerization doing with method which is similar to Working Example 1, it hardened, produced test piece for refractive index measurement.

[0059] When index of refraction of this test piece was measured with Abbe refractometer it was a 1.60.

[0060] Next this adhesive in same way as Working Example 1 it filled spacer of the 1 mm to cell of low alkali glass make which lies between, doing the illumination of 10 min with ultraviolet light fluorescent lamp of 20W, it glued it hardened.

[0061] This test piece setting is done between polarizing sheet which crosses in the same way as Working Example 1, that with white fluorescent lamp when illumination it does, the adhering surface entirely is dark, it understood optical strain is very small.

[0062] Furthermore, this test piece, putting between sample chamber, crossing, it arranged polarizing sheet in both sides, setting it did inside spectrophotometer, when light transmittance of wavelength 550 nm was measured, measurement result of 0.02% acquired.

[0063] Next when it measured in same way with state which sample the setting is not done, light transmittance did not change and it was a 0.02%.

[0064] From measurement result of light transmittance, this adhesive optical strain (birefringence) quite was small, in the same way as measurement with vacant state, it was verified the polarization axis of measurement light that it does not turn for most part.

[0065] Comparative Example 1

In Working Example 2, adhesive composition of 2 kinds which uses thing and the bisphenol-A-epoxy dimethacrylate which

エニルサルファイドジメタクリレートを用いたものと、ビスフェノール-A-エポキシジメタクリレートを用いた2種類の接着剤組成物を調製した。

【0066】この接着剤組成物を実施例2と同様の方法で光重合して、低アルカリガラス間に1mmの厚みに接着硬化した光学歪み測定用の試験片を作製した。

【0067】この試験片を直交させた偏光板間に挟んで、偏光板の裏から白色蛍光灯で照明したところ、どちらの試験片にも多数の不規則な明暗の模様を観察され、明らかに光学歪みが発生していることが分かった。

【0068】続いてこの試験片を、実施例2と同様に直交した偏光板を配置した分光光度計内にセットして波長550nmの光線透過率を測定した。

【0069】4,4'-ビスメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレートを用いた接着剤組成物の光線透過率は0.76%であり、ビスフェノール-A-エポキシジメタクリレートを用いた接着剤では0.36%の光線透過率であった。

【0070】この結果から比較例1の接着剤には、偏光軸を回転させる光学歪みが発生していることが定量的に示された。

【0071】次に、比較例1で調製した接着剤組成物にアゾビスイソブチロニトリルを0.1重量%添加し、実施例1、2と同様の方法により加熱硬化して屈折率測定用のテストピースを作製した。

【0072】このテストピースの屈折率を測定したところ、4,4'-ジメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレートを用いた接着剤では1.61、ビスフェノール-A-エポキシジメタクリレートを用いた接着剤では1.57の屈折率を示した。

【0073】このことから比較例1の接着剤の屈折率は、本発明による実施例1または実施例2による接着剤と同程度か、低いにもかかわらず、光学歪みについては明らかに性能が劣ることが判明した。

【0074】実施例3

本発明の実施例2において光重合開始剤として1-シクロヘキシルフェニルケトンの代わりにトリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドを0.4重量部、カンファークイノン0.05重量部添加して本発明の高屈折率接着剤を

use conventional 4,4'-di mercapto biphenyl sulfide dimethacrylate in place of sulfur-containing (meth)acrylate of Formula (1) of the this invention, was manufactured.

[0066] Photopolymerization doing this adhesive composition with method which is similar to the Working Example 2, it produced test piece of optical strain measurement which between low alkali glass itglues hardens in thickness of 1 mm

[0067] Putting between this test piece between polarizing sheet which crosses, from thereverse side of polarizing sheet with white fluorescent lamp when illumination it does, the pattern of multiple irregular light and dark was observed by both test piece, it understood that the optical strain occurs clearly.

[0068] Consequently setting doing this test piece, inside spectro photometer which arranges polarizing sheet which crosses in same way as Working Example 2, it measured light transmittance of wavelength 550 nm

[0069] Light transmittance of adhesive composition which uses 4,4'-bis mercapto biphenyl sulfide dimethacrylate was 0.76 %, with the adhesive which uses bisphenol -A-epoxy dimethacrylate was light transmittance of 0.36 %.

[0070] From result in adhesive of Comparative Example 1, optical strain which turns occurring was shown polarization axis in quantitative.

[0071] Next, 0.1 weight% it added azobisisobutyronitrile in adhesive composition which is manufactured with Comparative Example 1, thermosetting doing with method which is similar to the Working Example 1, 2, it produced test piece for refractive index measurement.

[0072] When index of refraction of this test piece was measured, with adhesive which uses the 4,4'-di mercapto biphenyl sulfide dimethacrylate with adhesive which uses 1.61 and bisphenol -A-epoxy dimethacrylate index of refraction of 1.57 was shown.

[0073] As for index of refraction of adhesive of Comparative Example 1, adhesive due to Working Example 1 or Working Example 2 due to this invention same extent, is low of performance being inferior clearly in spite, concerning optical strain was ascertained from now on.

[0074] Working Example 3

In Working Example 2 of this invention trimethyl benzoyl biphenyl phosphine oxide 0.05 parts by weight adding 0.4 parts by weight and the camphorquinone in place of 1-cyclohexyl-phenyl ketone as photoinitiator, it manufactured high index of

調製した。

【0075】この接着剤を実施例2と同様にバイレックスガラス製の試験片に塗布して、20Wの紫外線蛍光灯により10分間の光照射を行った。

【0076】この試験片の接着強度を測定したところ、7.7 MPa (79 kgf/cm²) であり光重合開始剤を本発明で特定した種類に代えたことによって接着強度が有意に増大した。

【0077】また実施例3で調製した接着剤をバイレックスガラスに塗布して、20Wの紫外線蛍光灯の代わりに、波長420 nmにピーク出力を有する20Wの可視光蛍光灯で10分間光照射を行って接着試験片を作製した。

【0078】この試験片の接着試験を実施したところ9.6 MPa (98 kgf/cm²) の圧縮剪断接着強度が得られ、実施例2の結果の約2倍で、紫外線蛍光灯を用いて接着した場合と比較しても約25%大きな接着強度が得られた。

【0079】このことから、本発明による接着剤を光重合型接着剤として使用する場合は、本発明で特定した光重合開始剤を使用することが有利であるとともに、光照射に用いる光源も短波長の可視光領域まで有効出力を有する長波長の光源を用いることにより更に良好な接着特性が得られることが確認された。

【0080】次に、本実施例の接着剤を用いて実施例1、2の方法に準じて低アルカリガラス製のセルに注入し、前記の可視光蛍光灯で10分間の光照射を行い光学歪み測定用の試験片を作製した。

【0081】直交する偏光板間に試験片をセットして、白色蛍光灯で照明したところ、接着面は暗く、10分間という短い時間で硬化させた場合においても、接着剤の光学歪みは実施例1や2と同様に非常に小さいことが確認された。

【0082】さらに本接着剤を、厚み0.3 mmのスペーサーを介して対向させた低アルカリガラス製のセルの間に注入し、20Wの可視光蛍光灯で10分間光照射して接着した。この試験片には無色透明であり、分光光度計により光線透過率を測定したところ、波長550 nmにおいて91.4%であった。

refraction adhesive of the this invention.

[0075] Applying this adhesive to test piece of Pyrex glass in same way as the Working Example 2, it did illumination of 10 min with ultraviolet light fluorescent lamp of 20W.

[0076] When adhesion strength of this test piece was measured, it was a 7.7 MPa (79 kgf/cm²), adhesion strength increased significantly photoinitiator by replacing to types which specific is done with this invention.

[0077] In addition applying adhesive which is manufactured with Working Example 3 to the Pyrex glass, in place of ultraviolet light fluorescent lamp of 20W, doing 10 min illumination with the visible light fluorescent lamp of 20W which possesses peak output in wavelength 420 nm it produced adhesion test piece.

[0078] When adhesion test of this test piece is executed compressive shear adhesion strength of 9.6 MPa (98 kgf/cm²) was acquired, with approximately 2 times of result of Working Example 2, by comparison with case where it glues making use of ultraviolet light fluorescent lamp approximately 25 % big adhesion strength acquired.

[0079] From now on, when adhesive due to this invention you use, as photopolymerizing type adhesive it is profitable with this invention to use photoinitiator which specific is done furthermore it was verified and also, light source which is used for the illumination by using light source of long wavelength which possesses effective output to the visible light region of short wavelength that good adhesive characteristic is acquired.

[0080] Next, it filled to cell of low alkali glass make according to method of Working Example 1, 2 making use of adhesive of this working example, did illumination of the 10 min with aforementioned visible light fluorescent lamp and produced test piece of the optical strain measurement.

[0081] Setting doing test piece between polarizing sheet which crosses, with the white fluorescent lamp when illumination it does, when it hardens in a short time, when the adhering surface is dark, 10 min in, as for optical strain of adhesive in same way as Working Example 1 and 2 very small thing was verified.

[0082] Furthermore this adhesive, through spacer of thickness 0.3 mm, it filled between cell of low alkali glass make which opposes, 10 min illumination did with the visible light fluorescent lamp of 20W and glued. It was a colorless and transparent in this test piece, when light transmittance was measured due to the spectrophotometer, it was a 91.4 % in wavelength 550 nm.

【0083】次にこの試料に50万ルクス以上の照度を有する照明用のメタルハライドランプで連続して光照射する耐光性テストを行った。500時間経過後の試料は無色透明性であり、550nmの光線透過率も90.7%を維持していた。

【0084】この結果から本発明による接着剤が優れた耐光性を有していることが確認された。

【0085】実施例4

本発明の(1)式の化合物においてRがメチル基、Xが1の硫黄含有モノメタクリレートであるメタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル-チオフェニル、4-チオフェニルスルフィド52重量部、Rがメチル基、Xが0の硫黄含有ジメタクリレートであるビス(メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル-チオフェニル)スルフィド10重量部、本発明のA群化合物であるフェニルメタクリレート25重量部、本発明のラジカル重合開始剤としてトリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド0.5重量部に、任意成分としてグリシジルメタクリレート7重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート5重量部、トリエトキシビニルシラン1.5重量部を配合して接着剤を調製した。

【0086】接着剤を用いて高圧水銀灯で10分の光照射によりパイレックスガラス同士を接着し、接着強度を測定したところ10.8MPa(110Kg/cm²)の圧縮剪断強度が得られた。

【0087】次に本接着剤を実施例1と同様に低アルカリガラス製のセルに注入して高圧水銀灯で10分間の光照射を行い、厚み1mmに硬化した光学歪み測定用の試験片を作製した。

【0088】この試験片を直交した偏光板の間にセットして、白色蛍光灯で照明したところ、接着面には明暗の縞模様は見られず、光学歪みが非常に小さいことが確認された。

【0089】またこの接着剤の屈折率を測定するため、前記組成にさらにアゾビスイソブチロニトリルを0.1重量部添加した後、加熱重合して屈折率測定用のテストピースを作製した。アッペ屈折計による屈折率の測定結果は1.60であり高い屈折率を有していた。

【0090】実施例5

本発明の(1)式の化合物においてRが水素、Xが1の硫黄含有モノアクリレートであるアクリロキシ-2-ヒドロキシ

[0083] Continuing with metal halide lamp for illumination, possesses illumination of the 500,000 lux or more next in this sample it did light resistance test which illumination is done. sample after 500 hour elapsing was colorless and transparent, also light transmittance of the 550 nm had maintained 90.7 %.

[0084] It was verified that it has possessed light resistance where adhesive from the result due to this invention is superior.

[0085] Working Example 4

R being methyl group, in compound of Formula (1) of this invention, the methacryloxy-2-hydroxypropyl-thiophenyl, 4-thiophenyl sulfide 52 parts by weight where X is sulfur-containing mono methacrylate of 1, R being methyl group, bis (methacryloxy-2-hydroxypropyl-thiophenyl) sulfide 10 parts by weight where X is sulfur-containing dimethacrylate of the 0, phenyl methacrylate 25 parts by weight which is a Group A compound of this invention, As radical polymerization initiator of this invention in trimethyl benzoyl biphenyl phosphine oxide 0.5 parts by weight, combining glycidyl methacrylate 7 parts by weight, hydroxyethyl methacrylate 5 parts by weight and triethoxy vinyl silane 1.5 parts by weight as optional component, it manufactured adhesive.

[0086] Making use of adhesive it glued Pyrex glass with high pressure mercury lamp with the illumination of 10 min, when adhesion strength was measured compressive shear strength of 10.8 MPa (110 kgf/cm²) acquired.

[0087] Filling this adhesive to cell of low alkali glass make next in same way as Working Example 1, it did illumination of 10 min with high pressure mercury lamp, it produced test piece of optical strain measurement which is hardened in thickness 1 mm.

[0088] Setting doing this test piece between polarizing sheet which crosses, with the white fluorescent lamp when illumination it does, as for herringbone pattern of light and dark it was not seen in adhering surface, it was verified that optical strain is very small.

[0089] In addition in order to measure index of refraction of this adhesive, furthermore the 0.1 parts by weight after adding azobisisobutyronitrile, thermal polymerization doing in the aforementioned composition, it produced test piece for refractive index measurement. measurement result of index of refraction due to Abbe refractometer was 1.60 and it had possessed high index of refraction.

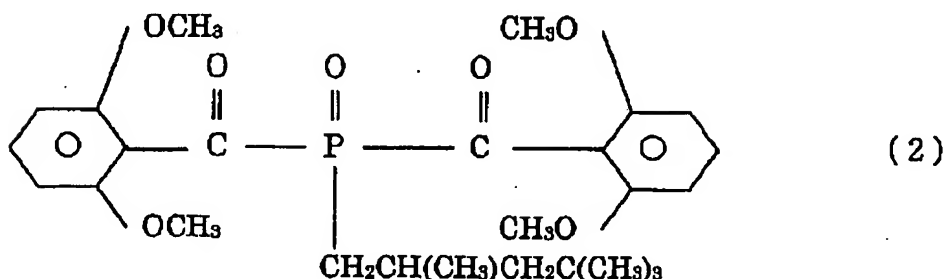
[0090] Working Example 5

In compound of Formula (1) of this invention R acryloxy-2-hydroxypropyl-thiophenyl, 4-thiophenyl sulfide 25 parts by

プロピルチオフェニル、4-チオフェニルスルフィド 2.5 重量部、Rが水素、XがOの硫黄含有ジアクリレートであるビス（アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルチオフェニル）スルフィド 5 重量部、本発明のA群で示されるフェニル含有（メタ）アクリレートとして、フェニルメタクリレート 50 重量部、ベンジルアクリレート 15 重量部、本発明のラジカル重合開始剤として下記構造式（2）で示されるジアシルフォスフィンオキシドであるビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド 0.25 重量部、従来公知の光重合開始剤である2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン 0.75 重量部、任意成分としてヒドロキシメタクリレート 5 重量部、トリエトキシビニルシラン 1.5 重量部を混合して接着剤組成物を得た。

[0091]

[化7]



[0092] この接着剤を用いて高圧水銀灯により10分間の光照射を行い、実施例2と同様にパイレックスガラスを接着し、接着強度を測定したところ6.2MPa (63Kg/cm²)の圧縮剪断接着強度が得られた。

[0093] 次に本実施例の接着剤を、実施例2と同様に厚み1mmのスペーサーを介した低アルカリガラス製のセルに注入し、高圧水銀灯で10分間光照射して接着硬化した試験片を作製した。得られた試験片は無色透明であった。

[0094] この試験片を直交させた偏光板の間にセットして、白色蛍光灯で照明したところ他の実施例と同様に接着面は暗く、光学歪みが小さいことが確認された。

[0095] さらにこの接着剤の屈折率を調べるため、接着剤にアゾビスイソブチロニトリルを0.1重量部添加した組成物を調合して加熱重合し、機械加工を行ってテストピースを作製した。

weight where the hydrogen and X are sulfur-containing mono acrylate of 1, R bis (acryloxy -2 -hydroxypropyl -thio phenyl) sulfide 5 parts by weight where hydrogen and X are sulfur-containing diacrylate of the 0, As phenyl-containing (meth)acrylate which is shown with Group A of this invention, phenyl methacrylate 50 parts by weight, benzyl acrylate 15 parts by weight, bis (2,6-di methoxy benzoyl) -2,4,4-trimethyl pentyl phosphine oxide 0.25 parts by weight which is a diacetyl phosphine oxide which is shown with below-mentioned structural formula (2) as radical polymerization initiator of this invention, 2 -hydroxy -2 methyl -1 -phenyl propane -1-en 0.75 parts by weight which is a photoinitiator of prior public knowledge, Mixing hydroxy methacrylate 5 parts by weight and triethoxy vinyl silane 1.5 parts by weight as optional component, it acquired the adhesive composition.

[0091]

[Chemical Formula 7]

[0092] Making use of this adhesive illumination of 10 min was done with the high pressure mercury lamp, Pyrex glass glued in same way as Working Example 2, when adhesion strength was measured compressive shear adhesion strength of 6.2 MPa (63 kg/cm²) acquired.

[0093] Next adhesive of this working example, it is through in same way as the Working Example 2 to fill spacer of thickness 1 mm to cell of low alkali glass make, the 10 min illumination doing with high pressure mercury lamp, it produced test piece which it glues hardens. test piece which is acquired was colorless and transparent.

[0094] Setting doing this test piece between polarizing sheet which crosses, with the white fluorescent lamp when illumination it does that adhering surface is dark in same way as the other Working Example, it was verified optical strain is small.

[0095] Furthermore in order to inspect index of refraction of this adhesive, compounding the composition which azobisisobutyronitrile 0.1 parts by weight is added in adhesive, thermal polymerization it did, did mechanical machining and produced test piece.

【0096】このテストピースの屈折率は1.58であり、高い屈折率を有していた。

【0097】

【発明の効果】以上、述べたように本発明による接着剤は高い屈折率を有するとともに、透明性に優れ、短時間で硬化した場合においても光学歪みが極めて小さいという特長を有している。

【0098】また、本発明の(1)式の化合物は常温で液体であるため、温度の低下や機械的ショック等の外乱によって結晶化することもなく、光学的な品質が安定しているとともに、保存安定性や接着剤の塗布の作業性にも優れている。

【0099】さらに本発明の接着剤はA群の化合物を適宜配合することにより、高い屈折率の範囲で屈折率を微妙に調整したり、粘度を変化することができる。

【0100】さらに本発明の接着剤において、特定の光重合開始剤を使用すると、接着剤の光硬化特性が向上してより良好な接着強度が得られる。

【0101】しかも380nm以上の長波長領域に光吸収を有する光重合開始剤開始剤を使用したにも関わらず、光硬化後の接着剤は無色透明であり、500時間の強力な光線に暴露しても着色や変色が殆ど生じないという優れた耐光性を兼備している。

【0102】このような優れた性能は本発明で特定した(1)式の化合物、A群の化合物、そして特定の光重合開始剤を適宜配合したことによって得られるものであり、本発明に特有の効果である。

[0096] Index of refraction of this test piece was 1.58, it had possessed high index of refraction.

[0097]

[Effects of the Invention] As above, expressed, adhesive due to this invention as it possesses the high index of refraction, is superior in transparency, when it hardens with short time, it has possessed feature that optical strain quite is small.

[0098] In addition, compound of Formula (1) of this invention because it is a liquid with ambient temperature, as optical quality stabilizes without either crystallization depending upon decrease and mechanical shock or other disturbance of temperature, is superior even in workability of application of storage stability and adhesive.

[0099] Furthermore adhesive of this invention can adjust index of refraction delicately in range of high index of refraction by combining compound of Group A appropriately, viscosity can change.

[0100] Furthermore when specific photoinitiator is used in adhesive of this invention, the photocuring characteristic of adhesive improving, good adhesion strength is acquired.

[0101] Furthermore photoinitiator initiator which possesses light absorption in long wavelength region of the 380 nm or greater was used of in spite, adhesive after photocuring to be colorless and transparent, exposing in strong light of 500 hour, light resistance which coloration and color change do not occur almost and are superior is combined.

[0102] It is an effect where this kind of performance which is superior is something which is acquired compound of Formula (1) which specific is done, by compound of Group A, and combining specific photoinitiator appropriately with this invention is peculiar to this invention.